

## HIGH PURITY NICKEL OR NICKEL ALLOY SPUTTERING TARGET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

Patent number: JP2003213407

Publication date: 2003-07-30

Inventor: YAMAKOSHI YASUHIRO; SUZUKI SATORU;  
MIYASHITA HIROHITO

Applicant: NIKKO MATERIALS CO LTD

Classification:

- international: C23C14/34; C23C14/34; (IPC1-7): C23C14/34;  
C22C19/03; H01L21/285

- european: C23C14/34B2

Application number: JP20020015347 20020124

Priority number(s): JP20020015347 20020124

Also published as:



WO03062488 (A1)

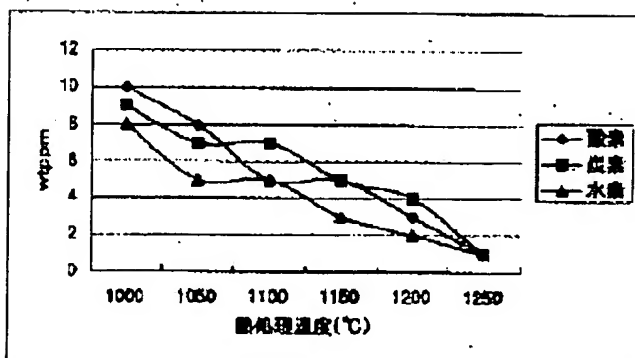
Report a data error here

### Abstract of JP2003213407

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high purity nickel or nickel alloy sputtering target in which the advantages of nickel silicide (NiSi) by a silicide process are made the most of, and simultaneously, the cause of its phase transition into an NiSi<SB>2</SB>phase is investigated, and the phase transition can effectively be suppressed, and which is particularly useful as a gate electrode material, and to provide a production method therefor.

**SOLUTION:** In the high purity nickel or nickel alloy sputtering target, each content of oxygen and carbon is  $\leq 20$  wtppm.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-213407  
(P2003-213407A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A 4 K 0 2 9
C 2 2 C 19/03		C 2 2 C 19/03	Z 4 M 1 0 4
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	S
	3 0 1		3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-15347(P2002-15347)

(22) 出願日 平成14年1月24日 (2002.1.24)

(71) 出願人 591007860

株式会社日鉱マテリアルズ  
東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

(72) 発明者 山越 康廣

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(72) 発明者 鈴木 了

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

(74) 代理人 100093296

弁理士 小越 勇 (外1名)

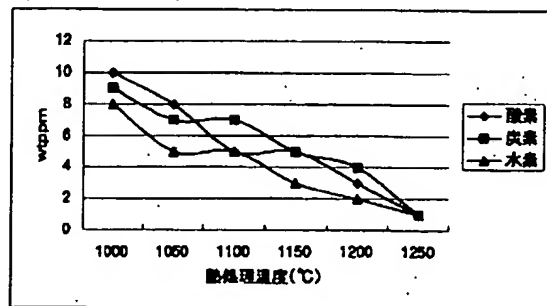
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ゲート電極材料としてサリサイドプロセスによるニッケルシリサイド (NiSi) の利点を生かすと同時に、NiSi<sub>2</sub> 相に相転移させる原因を究明し、これを効果的に抑制できる、特にゲート電極材料として有用な高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸素、炭素の含有量がそれぞれ20wt ppm以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素、炭素の含有量がそれぞれ20wt ppm以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】 酸素、炭素の含有量がそれぞれ10wt ppm以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項3】 酸素、炭素の含有量がそれぞれ1wt ppm以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項4】 水素の含有量が10wt ppm以下であることを特徴とする請求項1～3のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項5】 水素の含有量が1wt ppm以下であることを特徴とする請求項1～3のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項6】 合金元素及び酸素、水素、窒素、炭素等のガス成分を除く不純物元素の含有量が10wt ppm未満であることを特徴とする請求項1～5のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項7】 不純物である鉄及びコバルトの含有量がそれぞれ5ppm以下であることを特徴とする請求項6に記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項8】 不純物である鉄、コバルトの含有量がそれぞれ2ppm以下であることを特徴とする請求項6に記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項9】 合金元素として、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、マンガン、ルテニウム、パラジウム、白金、モリブデン、レニウム、タングステンから選択した少なくとも1種類以上の元素を含有することを特徴とする請求項1～8のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項10】 合金元素として、鉄又はコバルトから選択した少なくとも1種類以上の元素を含有することを特徴とする請求項1～6及び9のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項11】 合金元素の含有量が0.5～10at %であることを特徴とする請求項1～10のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項12】 合金元素の含有量が1～5at %であることを特徴とする請求項1～10のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項13】 ランタノイド系元素を0.2～40ppm含有することを特徴とする請求項1～12のそれぞれに記載の高純度ニッケル又は高純度ニッケル合金スパ

ッタリングターゲット。

【請求項14】 シリコンと反応させてシリサイド膜を形成させるサリサイド工程で使用することを特徴とする請求項1～13のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット。

【請求項15】 粗ニッケルを電解精製法により金属不純物を除去した後、電子ビーム溶解等の方法で溶解して高純度ニッケルインゴットを作製し、これを鍛造、圧延等の塑性加工により厚さを7～10mmとした後水素雰囲気中で加熱して脱酸素、脱炭素を行い、さらにこれを真空雰囲気中で加熱して脱水素処理を行うことを特徴とする請求項1～8、13、14のそれぞれに記載の高純度ニッケルスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項16】 粗ニッケルを電解精製法により金属不純物を除去した後、高純度合金元素と共に電子ビーム溶解等の方法で溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製し、これを鍛造、圧延等の塑性加工により厚さを7～10mmとした後、水素雰囲気中で加熱して脱酸素、脱炭素を行い、さらにこれを真空雰囲気中で加熱して脱水素処理を行うことを特徴とする請求項1～12に記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項17】 電子ビーム溶解等の方法で溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製する際に、脱酸効果を高めるために合金元素としてランタノイド系元素を0.2ppm～40ppm添加することを特徴とする請求項13、16に記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スパッタリングターゲット、特にゲート電極材料用のサリサイドプロセスによるシリサイド膜を形成するのに好適な高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ゲート電極材料としてサリサイドプロセスによる $WSi_2$ 、 $TiSi_2$ が用いられているが、 $WSi_2$ は抵抗率が著しく高く、利用上の興味が失われている。 $TiSi_2$ は抵抗率が $WSi_2$ よりも低く、特性上優れているが、高温でのアニールを必要とするため絶縁膜上へのシリサイドのオーバーグロースが起りやすく、細線抵抗が上昇するという欠点がある。また、この $TiSi_2$ は熱処理のやり方によっては凝集が生じ、抵抗の上昇や接合リーク、ゲート耐圧の劣化の原因となる問題がある。これらに替わるものとして、 $CoSi_2$ がある。この $CoSi_2$ はシリサイド反応時の拡散種がCoであるためにオーバーグロースが起りにくく、また細線抵抗の上昇も少ないという利点がある。しかし、熱処理の条件によっては凝集が生じ易いと言う問

題があり、さらに材料が高価であり、コスト的に不利であるという欠点がある。

【0003】以上から、ゲート電極材料としてシリサイドプロセスによるニッケルシリサイド ( $\text{NiSi}$ ) が注目されている。この  $\text{NiSi}$  は、上記  $\text{CoSi}_2$  と同様に抵抗率が低く、シリサイド反応時の拡散種が  $\text{Ni}$  であるためにオーバークロスが起こりにくく、また細線抵抗の上昇も少ないという利点がある。さらに、シリサイド化反応における  $\text{Si}$  の消費量が少ないという特徴もある。しかし、このニッケルシリサイドは、準安定相である  $\text{NiSi}$  と安定相である  $\text{NiSi}_2$  相があり、 $700^\circ\text{C}$  を超える熱処理温度ではこの安定相である  $\text{NiSi}_2$  相に相転移してしまう。この  $\text{NiSi}_2$  相は抵抗率が高く、シリサイド化反応における  $\text{Si}$  の消費量も増大するので、従来のゲート電極材料に比べて何らメリットがないと言える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上から、本発明はゲート電極材料としてシリサイドプロセスによるニッケルシリサイド ( $\text{NiSi}$ ) の利点を生かすと同時に、 $\text{NiSi}_2$  相に相転移させる原因を究明し、これを効果的に抑制できる、特にゲート電極材料として有用な高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

1. 酸素、炭素の含有量がそれぞれ  $20\text{wtppm}$  以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
2. 酸素、炭素の含有量がそれぞれ  $10\text{wtppm}$  以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
3. 酸素、炭素の含有量がそれぞれ  $1\text{wtppm}$  以下であることを特徴とする高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
4. 水素の含有量が  $10\text{wtppm}$  以下であることを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
5. 水素の含有量が  $1\text{wtppm}$  以下であることを特徴とする上記1～3のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
6. 合金元素及び酸素、水素、窒素、炭素等のガス成分を除く不純物元素の含有量が  $10\text{wtppm}$  未満であることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
7. 鉄の含有量が  $5\text{ppm}$  以下であることを特徴とする上記6に記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット
8. 鉄の含有量が  $2\text{ppm}$  以下であることを特徴とする上記6に記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパ

タリングターゲット

9. 合金元素として、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、マンガン、ルテニウム、パラジウム、白金、モリブデン、レニウム、タングステンから選択した少なくとも1種類以上の元素を含有することを特徴とする上記1～8のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット

10. 合金元素として、鉄又はコバルトから選択した少なくとも1種類以上の元素を含有することを特徴とする上記1～6及び9のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット

11. 合金元素の含有量が  $0.5\sim 10\text{at}\%$  であることを特徴とする上記1～10のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット

12. 合金元素の含有量が  $1\sim 5\text{at}\%$  であることを特徴とする上記1～10のそれぞれに記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット

13. ランタノイド系元素を  $0.2\sim 40\text{ppm}$  含有することを特徴とする上記1～12のそれぞれに記載の高純度ニッケル又は高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット

14. シリコンと反応させてシリサイド膜を形成させるシリサイド工程で使用することを特徴とする上記1～13のそれぞれに記載の高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲットを提供する。

【0006】また、本発明は

15. 粗ニッケルを電解精製法により金属不純物を除去した後、電子ビーム溶解等の方法で溶解して高純度ニッケルインゴットを作製し、これを鍛造、圧延等の塑性加工により厚さを  $7\sim 10\text{mm}$  とした後水素雰囲気中で加熱して脱酸素、脱炭素を行い、さらにこれを真空雰囲気中で加熱して脱水素処理を行うことを特徴とする上記1～8、13、14のそれぞれに記載の高純度ニッケルスパッタリングターゲットの製造方法

16. 粗ニッケルを電解精製法により金属不純物を除去した後、高純度合金元素と共に電子ビーム溶解等の方法で溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製し、これを鍛造、圧延等の塑性加工により厚さを  $7\sim 10\text{mm}$  とした後、水素雰囲気中で加熱して脱酸素、脱炭素を行い、さらにこれを真空雰囲気中で加熱して脱水素処理を行うことを特徴とする上記1～12に記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法

17. 電子ビーム溶解等の方法で溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製する際に、脱酸効果を高めるために合金元素としてランタノイド系元素を  $0.2\text{ppm}\sim 40\text{ppm}$  添加することを特徴とする上記13、16に記載の高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法

を提供する。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、酸素、炭素の含有量がそれぞれ20wtppm以下である高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット、好ましくは酸素、炭素の含有量がそれぞれ10wtppm以下、さらに好ましくは酸素、炭素の含有量がそれぞれ1wtppm以下である高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲットに関する。従来の高純度ニッケルターゲットは、ガス成分を除いて4N5(99.995wt%)程度のものであり、酸素あるいは炭素含有量がそれぞれ50~80wtppmで、窒素含有量も50wtppmと高いものであった。

【0008】このようなガス成分、特に酸素含有量が高いターゲットを使用してゲート電極Ni膜をスパッタリング成膜し、さらに熱処理(アニール)によりニッケルシリサイド膜の形成を行う、すなわちシリサイドプロセスによりシリサイド処理した場合、ニッケルが酸素と反応して酸化膜を形成し、この酸化膜がシリサイド反応を阻害するばかりでなく、シリサイド膜とシリコン基板との界面領域に、これによる凹凸のある絶縁膜を形成し、さらにはシリサイド膜の凝集の原因となるなど、界面のラフネスによって、N+/Pの接合特性が劣化し、抵抗が増加するという問題があった。特に、ニッケルシリサイドは他のシリサイド材料に比べても非常に酸化され易く、一層その傾向が強い。炭素含有量に関しては、還元剤として作用することも考えられるために、悪影響を及ぼさないように思われるが、炭素含有量がバラツキついた場合は、界面ラフネスの変動要因になってしまうので低く抑えることが必要である。

【0009】従来は、このような接合特性の低下を成膜プロセスで改善しようという試みがあったが、この界面ラフネスを十分に制御できるものではなかった。本発明は、スパッタリングターゲット中のガス成分である酸素、炭素を著しく低減することにより、この問題を一挙に解決することが可能となった。また、高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット中の水素が10wtppmより好ましくは1wtppm以下であることが望ましい。このようなガス成分を除去した高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲットは、上記のようにシリサイド膜の特性を改善するだけでなく、酸素、炭素、窒素、水素、フッ素、硫黄等のガス成分に起因するスパッタリング中のスプラッシュ、異常放電、パーティクル等の発生が減少するという特徴も有する。また、合金元素及び酸素、水素、窒素、炭素等のガス成分を除く不純物元素の含有量が10wtppm未満、すなわち5Nの純度を持つ高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲットとすることにより、不純物により引き起こされる界面ラフネスの悪化を抑制できるという優れた効果を有する。

【0010】さらに本発明は、高純度ニッケル合金スパッタリングターゲット中の合金元素として、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、レニウムから選択した少なくとも1種類以上の元素を含有させる。合金元素の含有量としては0.5~10at%である。上記の通り、ニッケルシリサイドは、準安定相であるNiSiと安定相であるNiSi<sub>2</sub>相があり、700°Cを超える熱処理温度ではこの安定相であるNiSi<sub>2</sub>相に相転移してしまうという問題を指摘したが、これらの合金元素を添加することにより、安定相であるNiSi<sub>2</sub>相への転移を遅らせ、かつ抑制するのに極めて有効である。0.5at%未満では効果がなく、また10at%を超えると抵抗率が高くなるので10at%以下とする必要があり、好ましくは1~5at%である。これによって、抵抗率が高いNiSi<sub>2</sub>相の形成及びシリサイド化反応におけるSiの消費量を抑制できる大きな効果が得られる。さらに合金元素としては、ランタノイド系元素を0.2ppm~40ppm添加することで、合金作製を溶解する工程で脱酸効果を向上させることもできる。これらは少量で効果的にNiSi<sub>2</sub>相への相転移を抑制できる。下記実施例及び比較例においては、上記合金元素のうち、チタンとニオブの添加の例を示すが、その他の元素を添加した合金においても同様の結果が得られた。

【0011】本発明の高純度ニッケルスパッタリングターゲットを製造するに際しては、粗ニッケル(4Nレベル)を電解精製法により金属不純物を除去した後、電子ビーム溶解により精製して高純度ニッケルインゴットを作製する。次に、このインゴットを鍛造、圧延等の塑性加工により厚さを7~10mm程度に薄くした後、このニッケル板を水素雰囲気中で加熱し脱酸素、脱炭素を行い、さらにこれを連続して真空雰囲気中で加熱し、脱水素処理を行う。これによって得たニッケル板を、最終冷間圧延及び再結晶焼鈍して高純度ニッケルスパッタリングターゲットを製造する。この最終冷間圧延、再結晶焼鈍は、圧延率30%以上の圧延と再結晶焼鈍を少なくとも2回繰返し、結晶粒を調整することが望ましい。

【0012】高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットを製造する場合は、基本的には上記と同様であるが、電子ビーム溶解や、コールドウォールタイプの溶解炉で溶解する際に高純度ニッケルと共に高純度の合金元素を添加し、同時に溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製する。その後同様の工程を経て、高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットを製造する。以上により、酸素等のガス成分及びその他の不純物元素を極めて低減させた高純度ニッケルスパッタリングターゲット及び高純度ニッケル合金スパッタリングターゲットを製造することができる。

#### 【0013】

【実施例】次に、実施例に基づいて説明する。なお、こ

れらは本発明の理解を容易にするためのものであり、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0014】厚さ10mmのニッケル板を、モリブデン製ヒーター炉にて1000°C、1050°C、1100°C、1150°C、1200°C、1250°Cで水素処理5時間後、急速アルゴンガス置換後連続して真空処理3時間（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr）を行い、水素、真空処理による脱酸素、脱炭素、脱水素効果を調べた。その結果をグラフとして、図1に示す。図1のグラフに示すように、熱処理温度の上昇と共に、ガス成分の含有量は低下する。下記実施例においては、これらの条件を使用して適宜ガス成分を調節する。なお、厚さ3mmのニッケルターゲットを作製するには、脱酸素後の厚さが7mm以上必要である。しかし、約10mmを超えると脱酸素時間が長くなり適当でない。

【0015】（実施例1）粗ニッケル（純度4N（ガス成分除く）、ナトリウム30wtppm、鉄8wtppm、コバルト5wtppm）を電解精製にて高純度化した。これを電子ビーム溶解法にて $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$  torr程度の真空雰囲気中で溶解してインゴット（ $\phi 150 \times 60$ mm）を作製した。これを900°Cで熱間鍛造して溶解凝固組織を破壊して、さらに厚さを10mm板にした。このニッケル板を塩酸で表面酸化膜を除去したのち、30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下）した。その後さらに30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理（真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下）した。これから機械加工にて厚さ3mm、 $\phi 300$ mmの高純度ニッケルターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を表1に示す（ガス成分以外は、GDMS（グロー放電質量分析法）による分析結果であり、以下同様である）。表1に示すように、酸素含有量18wtppm、炭素含有量16wtppm、水素含有量12wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量9wtppmであった。

【0016】（実施例2）粗ニッケル（純度4N（ガス成分除く）、ナトリウム30wtppm、鉄8wtppm、コバルト5wtppm）を電解精製にて高純度化した。これを電子ビーム溶解法にて $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$  torr程度の真空雰囲気中で溶解してインゴット（ $\phi 150 \times 60$ mm）を作製した。これを900°Cで熱間鍛造して溶解凝固組織を破壊して、さらに厚さ

を10mm板にした。このニッケル板を塩酸で表面酸化膜を除去したのち、モリブデン製ヒーターの熱処理炉にて、水素雰囲気中1050°Cで5時間熱処理して、脱酸素、脱炭素処理を行った。その後急速アルゴンガス置換後、連続して1050°Cで3時間真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr）した。このニッケル板を30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr）した。その後さらに30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下）した。これから厚さ3mm、 $\phi 300$ mmの高純度ニッケルターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量8wtppm、炭素含有量7wtppm、水素含有量5wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量7wtppmであった。

【0017】（実施例3）粗ニッケル（純度4N（ガス成分除く）、ナトリウム30wtppm、鉄8wtppm、コバルト5wtppm）を電解精製にて高純度化した。これを電子ビーム溶解法にて $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-5}$  torr程度の真空雰囲気中で溶解してインゴット（ $\phi 150 \times 60$ mm）を作製した。これを900°Cで熱間鍛造して溶解凝固組織を破壊して、さらに厚さを10mm板にした。このニッケル板を塩酸で表面酸化膜を除去したのち、モリブデン製ヒーターの熱処理炉にて、水素雰囲気中1250°Cで5時間熱処理して、脱酸素、脱炭素処理を行った。その後急速アルゴンガス置換後、連続して1250°Cで3時間真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下）した。このニッケル板を30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下）した。その後、さらに30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理（到達真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下）した。これから厚さ3mm、 $\phi 300$ mmの高純度ニッケルターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量1wtppm、炭素含有量1wtppm、水素含有量1wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量1wtppm未満であった。

【0018】

【表1】

	合金添加元素 —添加量	酸素含有量 (wtppm)	炭素含有 量 (wtppm)	水素含有 量 (wtppm)	ガス、合金成分 以外の不純物 含有量(wtppm)	界面ラフネス	ニッケルシリサイド 相変化温度(°C)
実施例1	なし	18	18	12	9	良好	700
実施例2	なし	8	7	5	7	最良	690
実施例3	なし	1	1	1	<1	最良	680
比較例1	なし	53	36	22	42	不良	710
比較例2	なし	40	28	30	28	不良	705
比較例3	なし	35	26	35	8	不良	700
実施例4	チタン—5at%	12	11	13	8	良好	700
実施例5	チタン—5at%	6	9	6	9	良好	750
実施例6	チタン—5at%	1	1	1	<1	最良	750
比較例4	チタン—5at%	60	45	15	43	不良	770
比較例5	チタン—5at%	35	32	25	25	不良	760
比較例6	チタン—5at%	32	23	25	9	不良	770
実施例7	ニオブ—3at%	15	12	8	7	良好	760
実施例8	ニオブ—3at%	7	6	4	5	最良	750
実施例9	ニオブ—3at%	1	1	1	<1	最良	740
比較例7	ニオブ—3at%	75	62	12	38	不良	770
比較例8	ニオブ—3at%	45	36	21	31	不良	760
比較例9	ニオブ—3at%	33	26	18	10	不良	770

注)界面ラフネスが〜30nmを最良、30〜40nmを良好とし、50nm以上を不良とした  
注)ガス成分以外は、GDMS(グロー放電質量分析法)による分析結果

【0019】上記実施例1〜3の高純度ニッケルターゲットを用いて、シリコン膜上にニッケル膜をスパッタリング成膜し、窒素雰囲気中500°CでRTA(Rapid Thermal Anneal)法にて熱処理して、ニッケルシリサイド膜を作製した。この膜の断面をTEM観察して界面ラフネスの様子を観察した。さらにこれらの膜を窒素雰囲気中で加熱して、XRD回折法にてニッケルシリサイド(NiSi)のNiSi<sub>2</sub>への結晶構造変化の温度を調べた。この結果を、上記表1に示す。表1に示すように、実施例1〜3については、いずれも界面ラフネスは良好である(なお、界面ラフネスは30〜40nmを良好とし、50nm以上を不良とした。以下同様である。))。

【0020】(比較例1)純度99.995wt%の高純度ニッケルターゲット板を30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理(真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下)した。その後さらに30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理(真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下)した。これから厚さ3mm、φ300mmの高純度ニッケルターゲットを作製した。この場合のガス成分は、酸素含有量53wtppm、炭素含有量36wtppm、水素含有量22wtppmと高く、またガス成分及び合金成分以外の不純物含有量42wtppmと高かった。

【0021】(比較例2)純度99.995wt%の高純度ニッケルターゲット板を30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理(真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下)した。その後さらに30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理(真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下)した。これから厚さ3mm、φ300mmの高

純度ニッケルターゲットを作製した。この場合のガス成分は、酸素含有量40wtppm、炭素含有量28wtppm、水素含有量30wtppmと高く、またガス成分及び合金成分以外の不純物含有量28wtppmと高かった。

【0022】(比較例3)純度99.995wt%の高純度ニッケルターゲット板を30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理(真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下)した。その後さらに30%の圧延率で冷間圧延し、塩酸で表面清浄してから325°Cで真空熱処理(真空度 $5 \times 10^{-5}$  torr以下)した。これから厚さ3mm、φ300mmの高純度ニッケルターゲットを作製した。この場合のガス成分は、酸素含有量35wtppm、炭素含有量26wtppm、水素含有量35wtppmと高く、またガス成分及び合金成分以外の不純物含有量8wtppmと高かった。

【0023】比較例1〜3のニッケルターゲットを用いて、実施例と同様に、シリコン膜上にニッケル膜をスパッタリング成膜し、さらに窒素雰囲気中500°CでRTA法にて熱処理してニッケルシリサイド膜を作製した。この膜の断面をTEM観察して界面ラフネスの様子を観察した。さらに、この膜を窒素雰囲気中RTA法で加熱して、XRD回折法にてニッケルシリサイドのNiSi<sub>2</sub>への結晶構造変化を観察した。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、界面ラフネスはいずれも不良であった。

【0024】(実施例4)Ti5at%をEB溶解時に添加したことを除き、実施例1の材料及び製造条件で、高純度ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量

12wtppm、炭素含有量11wtppm、水素含有量13wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量8wtppmであった。

【0025】(実施例5) Ti5at%をEB溶解時に添加したことを除き、実施例2の材料及び製造条件で、高純度ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量6wtppm、炭素含有量9wtppm、水素含有量6wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量9wtppmであった。

【0026】(実施例6) Ti5at%をEB溶解時に添加したことを除き、実施例3の材料及び製造条件で、高純度ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量1wtppm、炭素含有量1wtppm、水素含有量1wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量1wtppm未満であった。

【0027】上記実施例4～6の高純度ニッケルターゲットを用いて、シリコン膜上にニッケル膜をスパッタリング成膜し、窒素雰囲気中500°CでRTA(Rapid Thermal Anneal)法にて熱処理して、ニッケルシリサイド膜を作製した。この膜の断面をTEM観察して界面ラフネスの様子を観察した。さらにこれらの膜を窒素雰囲気中RTA法で加熱して、XRD回折法にてニッケルシリサイド(NiSi)のNiSi<sub>2</sub>への結晶構造変化の温度を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、実施例4～6については、いずれも界面ラフネスは良好である。また、ニッケルシリサイド相変化温度は750°C以上となり、高温での熱処理でも相変化が抑制できるという効果が得られた。この温度は、ニッケル合金としたことにより、より高温側にシフトしたものであり、純ニッケルに比べてさらに良好な特性を有する。

【0028】(比較例4) Ti5at%をEB溶解時に添加したことを除き、比較例1の材料及び製造条件で、ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量60wtppm、炭素含有量45wtppm、水素含有量15wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量43wtppmであった。

【0029】(比較例5) Ti5at%をEB溶解時に添加したことを除き、比較例2の材料及び製造条件で、ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量35wtppm、炭素含有量32wtppm、水素含有量25wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量25

wtppmであった。

【0030】(比較例6) Ti5at%をEB溶解時に添加したことを除き、比較例3の材料及び製造条件で、ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量32wtppm、炭素含有量23wtppm、水素含有量25wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量9wtppm未満であった。

【0031】上記比較例4～6の高純度ニッケルターゲットを用いて、シリコン膜上にニッケル膜をスパッタリング成膜し、窒素雰囲気中500°CでRTA(Rapid Thermal Anneal)法にて熱処理して、ニッケルシリサイド膜を作製した。この膜の断面をTEM観察して界面ラフネスの様子を観察した。さらにこれらの膜を窒素雰囲気中、RTA法で加熱して、XRD回折法にてニッケルシリサイド(NiSi)のNiSi<sub>2</sub>への結晶構造変化の温度を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、比較例4～6については、いずれも界面ラフネスは不良であった。

【0032】(実施例7) Nb3at%をEB溶解時に添加したことを除き、実施例1の材料及び製造条件で、高純度ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量15wtppm、炭素含有量12wtppm、水素含有量8wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量7wtppmであった。

【0033】(実施例8) Nb3at%をEB溶解時に添加したことを除き、実施例2の材料及び製造条件で、高純度ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量7wtppm、炭素含有量6wtppm、水素含有量4wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量5wtppmであった。

【0034】(実施例9) Nb3at%をEB溶解時に添加したことを除き、実施例3の材料及び製造条件で、高純度ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量1wtppm、炭素含有量1wtppm、水素含有量1wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量1wtppm未満であった。

【0035】上記実施例7～9の高純度ニッケルターゲットを用いて、シリコン膜上にニッケル膜をスパッタリング成膜し、窒素雰囲気中500°CでRTA(Rapid Thermal Anneal)法にて熱処理して、ニッケルシリサイド膜を作製した。この膜の断面をTEM観察して界面ラフネスの様子を観察した。さらに



これらの膜を窒素雰囲気中RTA法で加熱して、XRD回折法にてニッケルシリサイド(NiSi)のNiSi<sub>2</sub>への結晶構造変化の温度を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、実施例7~9については、いずれも界面ラフネスは良好であった。また、ニッケルシリサイド相変化温度は740°C以上となり、高温での熱処理でも相変化が抑制できるという効果が得られた。この温度は、ニッケル合金としたことにより、より高温側にシフトしたものであり、純ニッケルに比べてさらに良好な特性を有する。

【0036】(比較例7)Nb3at%をEB溶解時に添加したことを除き、比較例1の材料及び製造条件で、ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量75wtppm、炭素含有量62wtppm、水素含有量12wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量38wtppmであった。

【0037】(比較例8)Nb3at%をEB溶解時に添加したことを除き、比較例2の材料及び製造条件で、ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量45wtppm、炭素含有量36wtppm、水素含有量21wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量31wtppmであった。

【0038】(比較例9)Nb3at%をEB溶解時に添加したことを除き、比較例3の材料及び製造条件で、ニッケル合金ターゲットを作製した。酸素、炭素、水素及びガス成分と合金元素以外の不純物含有量を、同様に表1に示す。表1に示すように、酸素含有量33wtppm、炭素含有量26wtppm、水素含有量18wtppm、ガス成分及び合金成分以外の不純物含有量10

wtppm未満であった。

【0039】上記比較例7~9の高純度ニッケルターゲットを用いて、シリコン膜上にニッケル膜をスパッタリング成膜し、窒素雰囲気中500°CでRTA(Rapid Thermal Anneal)法にて熱処理して、ニッケルシリサイド膜を作製した。この膜の断面をTEM観察して界面ラフネスの様子を観察した。さらにこれらの膜を窒素雰囲気中RTA法で加熱して、XRD回折法にてニッケルシリサイド(NiSi)のNiSi<sub>2</sub>への結晶構造変化の温度を調べた。この結果を、同様に上記表1に示す。表1に示すように、比較例7~9については、いずれも界面ラフネスは不良であった。

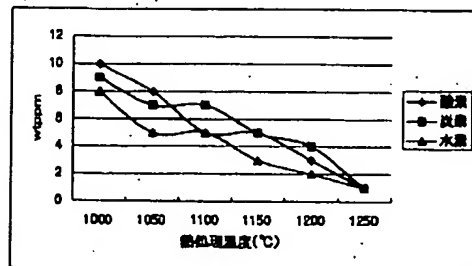
【0040】

【発明の効果】高純度ニッケル又はニッケル合金スパッタリングターゲット中の酸素、炭素等のガス成分及びその他の不純物元素を極力低減させることにより、シリサイドプロセスによりニッケルシリサイドのゲート電極膜の形成に際して、ニッケルが酸素と反応して酸化膜を形成すること、この酸化膜がシリサイド反応を阻害すること、シリサイド膜とシリコン基板との界面領域に凹凸のある絶縁膜を形成すること、さらにはこの酸化物がシリサイド膜の凝集の原因となること等、界面のラフネスによって、N<sup>+</sup>/Pの接合特性が劣化し抵抗が増加するというニッケルシリサイド固有の問題点を解決することができる著しい効果を有する。また、高純度ニッケルに合金元素を添加することにより、準安定相であるNiSiから、抵抗率が高くシリサイド化反応におけるSiの消費量も増大させる原因となっていた安定相であるNiSi<sub>2</sub>相への転移を遅らせかつ抑制することができるという優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】水素及び真空処理温度と脱酸素、炭素、水素との関係を示すグラフ(図)である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮下 博仁

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株  
式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内

Fターム(参考) 4K029 BA52 BD02 DC03 DC04 DC07  
DC08  
4M104 AA01 BB05 BB21 BB38 BB39  
CC05 DD40 DD84